

## FLUORINE-CONTAINING RUBBER COMPOSITIONS

Patent Number: JP52076359

Publication date: 1977-06-27

Inventor(s): OKA MASAHIKO; others: 04

Applicant(s):: DAIKIN IND LTD

Requested Patent: ■ JP52076359

Application Number: JP19750152123 19751220

Priority Number(s):

IPC Classification: C08L27/16 ; C08F214/22 ; C08J3/24 ; C08K5/04 ; C08K5/34

EC Classification:

Equivalents: JP1086027C, JP56029895B

---

### Abstract

---

PURPOSE:Fluorine-containing rubber compositions obtained by incorporating an acid acceptor, a polyhydroxy aromatic compound and a specific quaternary ammonium compound with a fluorine-containing rubber which contains a two-stage copolymer.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - I2

⑩日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公告

## ⑫特許公報(B2) 昭56-29895

⑬ Int.Cl.<sup>3</sup>  
 C 08 L 27/12  
 C 08 K 5/05  
 5/34  
 C 08 L 51/06

識別記号  
 CAF  
 CAF  
 CAF

序内整理番号  
 7102-4J  
 6911-4J  
 6911-4J  
 7167-4J

⑭公告 昭和56年(1981) 7月11日  
 発明の数 1

(全13頁)

1

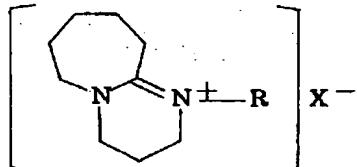
2

## ⑮フッ素ゴム組成物

- ⑯特 願 昭50-152123  
 ⑰出 願 昭50(1975)12月20日  
 公開 昭52-76359  
 ⑲昭52(1977)6月27日  
 ⑳発明者 岡正彦  
 高槻市高垣町66の15  
 ㉑発明者 谷川晋午  
 荘木市新堂3の26の7  
 ㉒発明者 鈴木武  
 長岡京市柴の里1の84  
 ㉓発明者 友田正康  
 高槻市高垣町60の4  
 ㉔発明者 植田豊  
 荘木市片桐町9の10  
 ㉕出願人 ダイキン工業株式会社  
 大阪市北区梅田1丁目12番39号新  
 阪急ビル  
 ㉖代理人 弁理士 朝日奈宗太

## ㉗特許請求の範囲

- 1 フッ素ゴムに受酸剤、ポリヒドロキシ芳香族化合物、および一般式



(ただし、Rは炭素数1~24のアルキル基または炭素数7~20のアラルキル基であり、Xはハライド、ヒドロキシレート、アルコキシレート、カルボキシレート、フェノキサイド、スルフォネート、サルフェート、サルファイト、カーボネートなどのアニオン)を有する第4級アンモニウム

ム化合物、さらに必要に応じて充填剤を配合してなるフッ素ゴム組成物において、前記フッ素ゴムとして

28~92モル%のビニリデンフルオライド

5 単位を含むビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フッ素単量体との共重合体であつて、ビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フッ素単量体とを、

(1) 重合の第1段階において水溶性のラジカル重

10 合開始剤により重合して共重合体を生成させ、  
 (2) 重合の第2段階において第1段階で生成した

共重合体の存在下で油溶性のラジカル重合開始剤により重合して共重合体を生成させる

ことにより製造され、前記第1段階の共重合体を

15 1~80重量%および前記第2段階の共重合体を20~99重量%含む弹性状共重合体

を使用することを特徴とするフッ素ゴム組成物。

## 発明の詳細な説明

本発明は加硫しうるフッ素ゴム組成物に関する。

20 さらに詳しくは、フッ素ゴムの加硫反応性ならびに加硫ゴムの圧縮永久ひずみがいちじるしく改善されたフッ素ゴム組成物に関する。

フッ素ゴム、たとえばビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フッ素単量体との弹性

25 状共重合体(ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロベン二元共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロベン三元共重合体など)は、ジアミン化合物、有機過酸化物または適当な促進剤を併用した

30 ポリヒドロキシ芳香族化合物などの加硫剤により加硫され、熱、油、溶剤、薬品などに対して卓越した抵抗性を示すフッ素ゴム加硫物を与える。

本出願人は、先にすぐれた加工性と望ましい加硫ゴム特性を与えるフッ素ゴムの加硫組成物、す

35 なわちフッ素ゴムに受酸剤、ポリヒドロキシ芳香族化合物系の加硫剤および8-アルキル(またはアラルキル)-1-8-ジアザーバイシクロ(5·

4・0) - 7 - ウンデセノニウムの陰イオン塩である第4級アンモニウム塩からなる促進剤を配合してなるフッ素ゴム組成物を開発した(特開昭48-55231号公報)が、本発明者らは、さらに前記組成物におけるフッ素ゴムとして、28～92モル%のビニリデンフルオライド単位を含むビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フッ素単量体との共重合体であつて、ビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フッ素単量体とを、

- (1) 重合の第1段階において水溶性のラジカル重合開始剤により重合して共重合体を生成させ、
- (2) 重合の第2段階において第1段階で生成した共重合体の存在下で油溶性のラジカル重合開始剤により重合して共重合体を生成させる

ことにより製造され、前記第1段階の共重合体を1～80重量%および前記第2段階の共重合体を20～99重量%含む弹性状共重合体を使用することにより、従来より知られているフッ素ゴム、たとえばビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フッ素単量体とを水性媒体中、過硫酸アンモニウムなどの水溶性の無機過酸化物(またはこれと還元剤を組み合わせて)の存在下に乳化重合してえられる弹性状共重合体(特公昭33-7394号公報、特公昭36-3495号公報、特公昭48-18957号公報)または有機溶剤を含む水性媒体中、ジイソブロビルバーオキシジカーボネートなどの油溶性の過酸化物の存在下に懸濁重合してえられる弹性状共重合体(特公昭49-29630号公報、特公昭49-29631号公報、米国特許第3801552号明細書)などを使用するばあいに比べて、フッ素ゴムの加硫反応性ならびに加硫ゴムの圧縮永久ひずみがいちじるしく改善されることを見出し、本発明を完成するにいたつた。

また、前記本発明における特定のフッ素ゴムを用いたばあい型流れ性が良好で、伸びの大きいわゆるゴムらしい加硫ゴムをうることができる。さらに、本発明における特定のフッ素ゴムは熱安定性がすぐれ、前記従来のフッ素ゴムに比べてロール操作時におけるロール粘着性ないしは巻付性が程良いものであり、またえられる分出し生地の肌も良好であつて、能率的な作業が行なえるという利点がある。

本発明における特定のフッ素ゴムは28～92モル%のビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の共重合しうる含フッ素単量体との弹性状共重合体であつて、一般にビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他の含フッ素単量体とを

- (1) 重合の第1段階において水溶性のラジカル重合開始剤により重合して共重合体を生成させ、
- (2) 重合の第2段階において第1段階で生成した共重合体の存在下で油溶性のラジカル重合開始剤により重合して共重合体を生成させる

ことにより製造される。本発明にとつて望ましいフッ素ゴムは、水溶性のラジカル重合開始剤による極限粘度(メチルエチルケトン溶媒中において温度35℃で測定、以下同様)が0.01～3.0、

好ましくは0.3～2.0の共重合体成分(第1段階の重合による共重合体成分)1～80重量%、好ましくは2～40重量%と油溶性のラジカル重合開始剤による共重合体成分(第2段階の重合による共重合体成分)20～99重量%、好ましくは

60～98重量%とを含み、しかもその極限粘度が0.4～1.3の範囲内にあるもので、とりわけ水溶性のラジカル重合開始剤における共重合体成分が1～80重量%と油溶性のラジカル重合開始剤による共重合体成分が20～99重量%との成分割合にあることが重要である。この成分割合の範囲からはずれるばあい、たとえば水溶性のラジカル重合開始剤による共重合体成分の割合が前記80重量%より大きいときは共重合体の加硫反応性ならびに圧縮永久ひずみ性が改善されがたく、また

油溶性のラジカル重合開始剤による共重合体成分が前記99重量%より大きいときは重合反応中に共重合体の分散安定性が損なわれ、生成共重合体が凝析し重合がうまく進行せず、えられた共重合体もロール加工性、たとえばロール巻付性や分出

し生地の均一性などを損なう傾向がある。また、90～98重量%のばあいは重合面での前記悪影響はなく、加硫反応性ならびに圧縮永久ひずみ性の面での特色がより顕著に現われる。

なお、第1段階の重合によつてえられる共重合体の極限粘度が0.01～3.0の範囲をはずれるとときは、たとえ最終生成共重合体の極限粘度が0.4～1.3の範囲にあつたとしても、0.01よりも小さくては加硫反応性ならびに圧縮永久ひずみなどの物性面で好ましくなく、また3.0よりも大き

ては加工性が劣るという問題があり、しかもこの範囲は第2段階の重合によつてえられる共重合体の分散安定性を保持するのにも充分なものである。また最終生成共重合体の極限粘度が前記の範囲をはずるときは本発明の目的を達成する上で望ましくない。

本発明における特定のフッ素ゴムは、水溶性のラジカル重合開始剤による共重合体成分と油溶性のラジカル重合開始剤による共重合体成分との一種のブレンド物のごときものとも考えられるが、しかし通常の機械的な混合により製造せられるブレンド組成物とはその均質性およびその他の性質を異にしている。たとえば該フッ素ゴムは機械的ブレンド組成物に比して加硫反応性や圧縮永久ひずみ性の点ですぐれた挙動を示し、しかも好ましいロール加工性を有する。しかして本発明者らの研究の結果からすれば、確認はされていないが、前記の重合法で製造されるフッ素ゴムは、主として第1段階の重合によつてえられる共重合体内部において第2段階の重合によつてえられる共重合体が均一に何らかの化学結合、たとえばグラフト化して生成してきたものと考えられる。

前記ビニリデンフルオライドと共重合しうる他の含フッ素単量体としては、たとえばテトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、トリフルオロプロベン、ヘキサフルオロプロベン、ペンタフルオロプロベン、トリフルオロブテン、バーフルオロアルキルバーフルオロビニルエーテル(たとえばバーフルオロメチルバーフルオロビニルエーテルなど)などがその代表的なものとしてあげられる。

前記重合法の第1段階と第2段階において使用する単量体の種類としては、同種の単量体を使用するのが普通であるが、目的に応じて異なる種類の単量体を用いてもよい。後者の方法でえられる共重合体は、さらに種々の興味ある特性を示す。また、第1段階と第2段階で使用する単量体の組成は同一または異なるものであつてもよい。

水溶性のラジカル重合開始剤としては、通常周知の水溶性の過酸化物が用いられ、たとえば過硫酸、過ホウ酸、過塩素酸、過リン酸、過炭酸などのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、またジサクシニルバーオキサイド、t-ブチルバーマレート、t-ブチルハイドロバーオキサイ

ドなどが代表的なものとしてあげられる。前記の無機過酸化物は、還元剤たとえば亜硫酸、次亜硫酸、メタ重亜硫酸などのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩または容易に酸化される金属塩などと併用してもよい。しかし、より好ましくは過酸化物を単独で用いたばあいであつて、還元剤を併用したばあいに比べて一般に圧縮永久ひずみのすぐれた弾性状共重合体を与える。

油溶性のラジカル重合開始剤としては、通常周知の油溶性の過酸化物が用いられ、たとえばジイソプロピルバーオキシジカーポネート、ジsec-ブチルバーオキシジカーポネートなどのジアルキルバーオキシジカーポネート類、t-ブチルバーオキシソブチレート、t-ブチルバーオキシビペラートなどのバーオキシエステル類、ジ-t-ブチルバーオキサイドなどのジアルキルバーオキサイド類などが代表的なものとしてあげられ、とくにジイソプロピルバーオキシジカーポネートがもつとも好ましい結果を与える。

前記重合はフルオロオレフィン類の重合に採用される周知ないしは公知の重合条件によつて行なわれる。具体的な一態様について述べると、たとえばビニリデンフルオライド:ヘキサフルオロブロベンのモル比が78:22の弾性状共重合体を目的とするばあい、耐圧オートクレープ内に水および初期仕込用単量体としてビニリデンフルオライド:ヘキサフルオロブロベンのモル比が53:47の混合単量体を所定の圧力となるまで仕込み、ついで搅拌しながら昇温し、温度が一定となつたところで水溶性のラジカル重合開始剤水溶液を加えて搅拌しながら重合を開始する。反応の進行に伴ない消費される単量体の組成と同じ組成(生成共重合体の単量体組成に相当する)の連続仕込み単量体を所定の重合圧を維持するよう逐次追加仕込みをする。反応終了後未反応の単量体を放出し、目的の弾性状共重合体の水性乳濁液をうる。かくして第1段階によりえられた共重合体水性乳濁液は周知の方法、たとえば活性炭処理を行なつて未分解の水溶性のラジカル重合開始剤を分解する。

重合の第2段階においては、前記水性乳濁液を耐圧オートクレープに仕込み、油溶性のラジカル重合開始剤を用いて第1段階における重合方法と同様にして重合を行なう。なお、第2段階の重合

に先だつて、前述のごとく第1段階で製造した水性乳濁液中に存在する未分解の水溶性のラジカル重合開始剤を分解するようにしてよいが、通常は未分解の開始剤は少量しか含まれていないので、そのようなばあいにはあらためて開始剤の分解処理を行なう必要はない。

受酸剤については、2価の金属酸化物または2価の金属水酸化物が用いられ、たとえばマグネシウム、カルシウム、鉛、亜鉛などの酸化物または水酸化物があげられ、これらに弱酸の金属塩を加えてよく、弱酸の金属塩としては、たとえばステアリン酸、安息香酸、炭酸、シウウ酸、亜リン酸などのバリウム、カリウム、鉛、カルシウムなどの塩が有効に用いられる。

加硫剤のポリヒドロキシ芳香族化合物としては、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)バーフルオロプロパン(ビスフェノールAF)、レゾルシン、1・3・5-トリヒドロキシベンゼン、1・7-ジヒドロキシナフタレン、2・7-ジヒドロキシナフタレン、1・6-ジヒドロキシナフタレン、4・4'-ジヒドロキシジフェニル、4・4'-ジヒドロキシスチルベン、2・6-ジヒドロキシアンスラセン、ヒドロキノン、カテコール、4・4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(ビスフェノールB)、4・4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2・2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)テトラフルオロジクロロプロパン、4・4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4・4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3・3'・5・5'-テトラクロロビスフェノールA、3・3'・5・5'-テトラブロモビスフェノールAなどがあげられる。とくに好ましいポリヒドロキシ芳香族化合物としてはヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールAF、4・4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビスフェノールBなどがあげられる。またさらに、これらのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であつてもよい。

促進剤の第4級アンモニウム塩としては、8-メチル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)

0)-7-ウンデセノニウムクロライド、8-メチル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムアイオダイド、8-メチル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムヒドロオキサイド、8-メチル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムメチルサルフェート、8-エチル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムプロマイド、8-ブロピル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムプロマイド、8-ドデシル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムクロライド、8-ドデシル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムヒドロオキサイド、8-エイコシル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムクロライド、8-テトラコシル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムクロライド、8-ベンジル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムクロライド、8-ベンジル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムヒドロオキサイド、8-フェネチル-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムクロライド、8-(3-フェニルブロピル)-1・8-ジアザーバイシクロ(5・4・0)-7-ウンデセノニウムクロライドなどが例示される。

本発明における特定のフッ素ゴム100部(重量部、以下同様)に対する各加硫剤成分の使用量は、通常受酸剤は2~30部、なかんづく5~20部、加硫剤は0.5~5部、なかんづく1~2部、また促進剤の使用量は0.2~10、なかんづく0.2~3部とするのが好ましい。促進剤の使用量が前記の範囲以下であると一般に加硫が不充分となつたり、また前記範囲以上では弾性体としての望ましい性質が損われたりする傾向がある。

本発明においては、前記添加剤の使用のみで充分前述のすぐれた効果を達成せしめうるが、必要に応じてさらに適宜カーボンプラック、シリカ、クレー、珪藻土、タルクなどの充填剤や補強剤を配合することができ、さらに要すれば、本発明の趣旨を逸脱しない範囲であれば、少量の従来公知

の加硫剤の1種または2種以上を配合してもよい。またさらに可塑剤や着色料を添加することもできる。

かくしてえられる組成物は常法によつて加硫せられるが、たとえば該組成物をロール混練り後金型に入れ加圧して1次加硫し、ついで2次加硫する方法があげられる。一般に1次加硫の条件は、温度100～200℃、時間10～180分、圧力20～100kg/cm<sup>2</sup>G程度の範囲から採用され、2次加硫の条件は、温度150～300℃、時間0～30時間程度の範囲から採用される。また他の加硫手段として、押出などの予備成形をしたのち加硫する方法、あるいはメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサンなどのケトン類、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの1種または2種以上を媒体とする溶液または分散液を調製し、これを紙、繊維、フィルム、シート、板、チューブ、パイプ、タンク、大型容器その他の成形品(繊維素系、合成樹脂製、金属製など)の表面上を被覆し加硫する方法などがいずれも有効に実施しうるのである。

つぎに参考例(本発明における特定のフッ素ゴムの製造例)、対照例(本発明における特定のフッ素ゴム以外のフッ素ゴムの製造例)および実施例をあげて本発明のフッ素ゴム組成物を説明する。

#### 参考例 1

##### (第1段階の重合)

内容積3.6.6lの重合槽に純水15lを仕込み、系内をチツ素ガスで充分置換したのち、ビニリデンフルオライドーへキサフルオロプロベン混合単量体(モル比6.5:3.5)6.90gを仕込み、攪拌しながら内温を80℃に上昇させた。ついでこれに過硫酸アンモニウム26.3gを純水100mlに溶解した溶液をチツ素ガスで圧入し重合を開始させた。同時にあらかじめ調製された濃度2.07g/lの過硫酸アンモニウム水溶液を過硫酸アンモニウムの分解に見合う1ml/minの速度で注入し、系内の未分解過硫酸アンモニウムの濃度を一定に保つた。

重合の進行とともに圧力が降下するので、ビニリデンフルオライドーへキサフルオロプロベン混合単量体(モル比7.8:2.2)を逐次圧入し、反応圧力を8kg/cm<sup>2</sup>Gに維持して反応を続け、

164分後に加熱、攪拌を停止して系内の单量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた水性乳濁液の濃度は21.0重量%であり、該水性乳濁液の一部から常法により5共重合体を取出して極限粘度[η]を測定したところ0.90であつた。

##### (第2段階の重合)

前記第1段階の重合反応によつてえた水性乳濁液中には未分解の過硫酸アンモニウムを含んでい10るので、この過硫酸アンモニウムを分解させるために該水性乳濁液を活性炭で処理した。

処理後の水性乳濁液3lと純水12lを内容積3.6.6lの重合槽に入れ、系内をチツ素ガスで充分置換したのちビニリデンフルオライドーへキサ15フルオロプロベン混合単量体(モル比6.5:3.5)12.00gを仕込み、攪拌しながら内温を70℃に上昇させた。ついでこれにジイソプロピルバーオキシジカーボネート1.5gをチツ素ガスで圧入し重合を開始させた。

重合の進行とともに圧力が降下するので、ビニリデンフルオライドーへキサフルオロプロベン混合単量体(モル比7.8:2.2)を逐次圧入し、反応圧力を14kg/cm<sup>2</sup>Gに維持して反応を続け、185分後に加熱、攪拌を停止して系内の单量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた水性乳濁液の濃度は21.0重量%であり、該水性乳濁液中の共重合体の極限粘度[η]は0.89であつた。

##### 参考例 2～7

参考例1の第1段階の重合反応によつてえられた水性乳濁液を用い、参考例1の第2段階の重合反応に準じた重合反応が繰返された。その結果を第1表に示す。

##### 参考例 8

##### (第1段階の重合)

内容積3.6.6lの重合槽に純水15lを仕込み、系内をチツ素ガスで充分置換したのち、ビニリデンフルオライドーへキサフルオロプロベン-テトラフルオロエチレン混合単量体(モル比4.6.5:40.37.0:1.6.5)9.00gを仕込み、攪拌しながら内温を100℃に上昇させた。ついでこれに過硫酸アンモニウム6.9gを純水360mlに溶解した溶液を1.0ml/minの速度で注入した。

重合の進行とともに圧力が降下するので、ビニ

11

リデンフルオライドーへキサフルオロプロベンーテトラフルオロエチレン混合単量体（モル比6.3.5：18.0：18.5）を逐次圧入し、反応圧力を $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ に維持して反応を続け、130分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた水性乳濁液の濃度は25.2重量%であり、該水性乳濁液の一部から常法により三元共重合体を取出して極限粘度[η]を測定したところ0.89であつた。

#### （第2段階の重合）

前記第1段階の重合反応によつて水性乳濁液中の未分解過硫酸アンモニウムを分解させるために活性炭処理を行ない、ついで処理後の水性乳濁液0.2ℓと純水0.8ℓを内容積3ℓの重合槽に入れ、系内をチツ素ガスで充分置換したのちビニリデンフルオライドーへキサフルオロプロベンーテトラフルオロエチレン混合単量体（モル比4.6.5：3.7.0：16.5）120gを仕込み、攪拌しながら内温を70℃に上昇させた。ついでこれをジイソブロビルバーオキシジカーポネット3.0gをチツ素ガスで圧入し重合を開始させた。

重合の進行とともに圧力が降下するので、ビニリデンフルオライドーへキサフルオロプロベンーテトラフルオロエチレン混合単量体（モル比6.3.5：18.0：18.5）を逐次圧入し、反応圧力を $1.4\text{ kg/cm}^2\text{G}$ に維持して反応を続け、60分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた水性乳濁液の濃度は22.0重量%であり、該水性乳濁液中の三元共重合体の極限粘度[η]は0.95であつた。

#### 対照例 1

参考例1の第1段階の重合反応が繰返され、参考例1の第1段階の重合反応におけると同様の水性乳濁液をえた。

#### 対照例 2

ラジカル重合開始剤としてジイソブロビルバーオキシジカーポネットを用いて参考例1の第1段階の重合反応に準じて重合を行ない共重合体の水

12

性乳濁液をえた。

このばあいは共重合体の収率が低いばかりでなく、生成共重合体が重合槽の器壁や攪拌翼にいちじるしく付着しているのが観察された。

#### 5 対照例 3

参考例8の第1段階の重合反応が繰返され、参考例8の第1段階の重合反応におけると同様の水性乳濁液をえた。

#### 対照例 4

10 内容積3.6.6ℓの重合槽に脱酸素した純水1.5ℓとメチルセルロース（粘度50cP）4.5gを仕込み、内部の空気をチツ素ガスで置換したのちに減圧状態で1・1・2-トリクロロ-1・2・2-トリフルオロエタン（以下、フロン-113という）4.5ℓを吸入させた。ついでビニリデンフルオライドーへキサフルオロプロベンーテトラフルオロエチレン混合単量体（モル比3.4.5：5.8：7.5）を40℃で $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ になるように仕込み、攪拌しながら温度を40℃に保つた。20ついでジイソブロビルバーオキシジカーポネット6.0gをフロン-113の100mlに溶解してチツ素ガスで圧入し重合を開始させた。

一方、別の内容積2.0ℓの密閉容器にビニリデンフルオライドーへキサフルオロプロベンーテトラフルオロエチレン混合単量体（モル比6.4：1.8：1.8）を充填して前記重合槽に連結し、重合反応の進行に伴なう圧力の低下をこの混合単量体で補いながら反応を続け、28.9分後に加熱、攪拌を停止して系内の単量体を放出し反応を停止させた。

かくしてえられた共重合体は38.60gであり、その極限粘度[η]は1.10であつた。

#### 対照例 5

対照例1でえた共重合体と対照例2でえた共重合体とを重量比9.5：5の割合でロール上で機械的に均一に混合してブレンド共重合体をえた。

#### 対照例 6

対照例3でえた三元重合体と対照例4でえた三元共重合体とを重量比9.5：5の割合で機械的に均一に混合してブレンド三元共重合体をえた。

13

14

第 1 表

	参考例番号					
	1	2	3	4	5	6
VdF/HFP または VdF/HFP/TFE	78/22	78/22	78/22	78/22	78/22	78/22
共重合体の得量(㌘)	3900	116	211	204	304	237
第1段階の重合体(㌘)	695	46.4	46.4	11.6	46.4	46.4
(%)	0.89	0.73	0.49	0.48	0.59	0.96

	参考例番号		対照例番号			
	7	8	1	2	3	4
VdF/HFP または VdF/HFP/TFE	78/22	63.5/ 18.0/ 18.5	78/22	78/22	63.5/ 18.0/ 18.5	63.5/ 18.0/ 18.5
共重合体の得量(㌘)	215	280	3980	1100	5070	3860
第1段階の重合体(㌘)	11.6	56.4	—	—	—	—
(%)	0.78	0.95	0.90	0.73	0.89	1.10

(注) VdF : ビニリデンフルオライド、HFP : ヘキサフルオロプロパン、  
TFE : テトラフルオロエチレン

#### (加硫実施例)

参考例1～8および対照例1～6でえられたフジ素ゴムに第2表に示される組成で加硫剤、加硫促進剤およびその他の添加剤を水冷下ゴムロール上にて順次加え混練し、そのまま1夜放置して熟成させた。

その後再練りを行なつてから、分出しを行ない所定形状に截断後金型に入れ第2表に示す温度で20分間1次加硫を行ない、約2mm厚さのシートおよび約13mm厚さのプロツクにそれぞれ成形した。

ついで金型から取出し、電気炉内において第2表に示す温度で24時間処理し2次加硫を完結させた。

実施例1～12においてはロール巻付性は良好であり、分出し生地は均一な表面を呈していた。また型流れ性も望ましいものであつた。

かくしてえられた加硫ゴムのシートおよびプロツクを用いて100%引張応力、引張強さ、伸び、かたさと圧縮永久ひずみを測定した(測定法はJIS K 6301による)。

また各加硫用組成物について、JSR型キュラストメーターⅢ型によりモールドチャンバー1号、振動数6cpm、測定温度150℃、170℃または180℃の条件下で加硫試験を行ない、加硫度、誘導時間、適正加硫時間を求めた。

結果を第2表に示す。

第 2 表

		実施例番号				
		1	2	3	4	5
フ ツ 素 ゴ ム		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
組成物	フツ素ゴム (部)	100	100	100	100	100
	ミディアム・サーマル・カーボン (部)	20	20	20	20	20
	酸化マグネシウム(高活性)(部)	3	3	3	3	3
	酸化マグネシウム(低活性)(部)	—	—	—	—	—
	水酸化カルシウム (部)	6	6	6	6	6
	ヒドロキノン (部)	—	—	—	—	—
	ビスフェノールAF (部)	2	2	2	2	2
	ビスフェノールA (部)	—	—	—	—	—
	4·4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (部)	—	—	—	—	—
	4·4'-ジヒドロキシジフェニルメタン (部)	—	—	—	—	—
加硫試験	ヘキサメチレンジアミンカーバメート (部)	—	—	—	—	—
	N·N'-ジシンナミリデン-1·6-ヘキサメチレンジアミン (部)	—	—	—	—	—
	DBU塩 (部)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	最低粘度 (kg)	0.41	0.29	0.07	0.07	0.16
	加硫度 (kg)	3.67	3.52	1.34	1.83	3.00
加 硫	誘導時間 (分)	3.1	4.2	5.0	4.5	4.7
	適正加硫時間 (分)	4.8	6.1	7.3	6.2	6.6
	加硫速度 (分)	1.7	1.9	2.3	1.7	1.9
加硫ゴム	1次加硫温度 (°C)	170	170	170	170	170
	2次加硫温度 (°C)	230	230	230	230	230
	100%引張応力 (kg/cm²)	43	55	34	39	43
	引張強さ (kg/cm²)	146	150	117	110	133
圧縮永久ひずみ	伸び (%)	220	210	240	230	220
	かたさ (Hs)	73	74	73	74	73
圧縮永久ひずみ	200°C × 24時間 (%)	7	8	10	10	9

		実施例番号				
		6	7	8	9	10
フッ素ゴム		参考例6	参考例7	参考例8	参考例1	参考例1
組成物	フッ素ゴム (部)	100	100	100	100	100
	ミディアム・サーマル・カーボン (部)	20	20	20	20	20
	酸化マグネシウム(高活性)(部)	3	3	3	3	3
	酸化マグネシウム(低活性)(部)	—	—	—	—	—
	水酸化カルシウム (部)	6	6	6	6	8
	ヒドロキノン (部)	—	—	—	—	—
	ビスフェノールAF (部)	2	2	2	—	—
	ビスフェノールA (部)	—	—	—	1.6	1.6
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (部)	—	—	—	—	—
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン (部)	—	—	—	—	—
加硫試験	ヘキサメチレンジアミンカーバメート (部)	—	—	—	—	—
	N・N'-ジシンナミリデン-1・6-ヘキサメチレンジアミン (部)	—	—	—	—	—
	DBU塩 (部)	0.30	0.30	0.35	0.35	0.30
	最低粘度 (kg)	0.56	0.35	0.52	0.40	0.41
	加硫度 (kg)	3.99	3.90	3.41	3.51	3.67
加 硫	誘導時間 (分)	3.7	4.0	4.0	3.3	3.6
	適正加硫時間 (分)	5.6	5.6	6.8	5.5	6.3
	加硫速度 (分)	1.9	1.6	2.8	2.2	2.7
	1次加硫温度 (°C)	170	170	180	170	170
加硫ゴム	2次加硫温度 (°C)	230	230	230	230	230
	100%引張応力 (kg/cm²)	49	51	58	52	55
	引張強さ (kg/cm²)	130	144	151	146	139
	伸び (%)	210	220	230	210	210
圧縮永久ひずみ	かたさ (Hs)	74	75	75	74	74
	200°C × 24時間 (%)	7	7	10	9	8

		実施例番号	比 較 例			
		11	12	1	2	3
フッ素ゴム		参考例1	参考例1	対照例1	対照例2	対照例3
組成物	フッ素ゴム (部)	100	100	100	100	100
	ミディアム・サーマル・カーボン (部)	20	20	20	20	20
	酸化マグネシウム(高活性)(部)	3	3	3	3	3
	酸化マグネシウム(低活性)(部)	—	—	—	—	—
	水酸化カルシウム (部)	7	8	6	6	6
	ヒドロキノン (部)	—	—	—	—	1.2
	ビスフェノールAF (部)	—	—	2	2	—
	ビスフェノールA (部)	—	—	—	—	—
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (部)	1.6	—	—	—	—
	4・4'-ジヒドロキシジフェニルメタン (部)	—	1.6	—	—	—
加硫試験	ヘキサメチレンジアミンカーバメート (部)	—	—	—	—	—
	N・N'-ジシンナミリデン-1・6-ヘキサメチレンジアミン (部)	—	—	—	—	—
	DBU塩 (部)	0.35	0.35	0.35	0.3	0.55
	最低粘度 (kg)	0.41	0.39	0.38	0.33	0.49
	加硫度 (kg)	3.47	3.66	3.96	3.62	3.94
加 硫	誘導時間 (分)	3.0	3.9	4.3	3.3	4.7
	適正加硫時間 (分)	5.3	7.2	9.2	6.8	9.2
	加硫速度 (分)	2.3	3.4	4.9	3.5	4.5
	1次加硫温度 (°C)	170	170	170	170	180
加硫ゴム	2次加硫温度 (°C)	230	230	230	230	230
	100%引張応力 (kg/cm)	44	48	58	56	62
	引張強さ (kg/cm)	126	137	150	152	182
	伸び (%)	200	190	190	200	220
圧縮永久ひずみ	かたさ (Hs)	73	75	75	74	70
	200°C×24時間 (%)	8	8	11	9	12

		比 較 例				
		4	5	6	7	8
フ ツ 素 ゴ ム		対照例4	対照例5	対照例6	対照例1	対照例1
組 成 物	フツ素ゴム (部)	100	100	100	100	100
	ミディアム・サーマル・カーボン (部)	20	20	20	20	20
	酸化マグネシウム(高活性)(部)	3	3	3	3	—
	酸化マグネシウム(低活性)(部)	—	—	—	—	1.5
	水酸化カルシウム (部)	6	6	6	6	—
	ヒドロキノン (部)	1.2	—	1.2	—	—
	ビスフェノールAF (部)	—	2	—	—	—
	ビスフェノールA (部)	—	—	—	—	—
	4·4'-ジヒドロキシジフェニルエテル (部)	—	—	—	1.60	—
	4·4'-ジヒドロキシジフェニルメタン (部)	—	—	—	—	—
加硫試験	ヘキサメチレンジアミンカーバメート (部)	—	—	—	—	1.5
	N·N'-ジシンナミリデン-1·6-ヘキサメチレンジアミン (部)	—	—	—	—	—
	D B U 塩 (部)	0.55	0.3	0.55	0.40	—
	最低粘度 (kg)	0.27	0.23	0.36	0.35	0.51
	加硫度 (kg)	4.97	3.58	4.90	3.77	3.19
加 硫	誘導時間 (分)	3.1	3.2	3.2	7.5	2.0
	適正加硫時間 (分)	6.8	6.9	6.9	13.0	18.0
	加硫速度 (分)	3.7	3.7	3.7	5.5	16.0
加 硫	1次加硫温度 (°C)	180	170	180	170	150
	2次加硫温度 (°C)	230	230	230	230	200
加硫ゴム	100%引張応力 (kg/cm²)	87	56	86	55	52
	引張強さ (kg/cm²)	132	150	137	158	170
	伸び (%)	140	190	150	190	220
	かたさ (Hs)	72	75	71	74	75
圧縮永久ひずみ	200°C × 24時間 (%)	13	10	13	11	36

		比 較 例		
		9	10	11
フツ案ゴム		対照例1	参考例1	参考例1
組成物	フツ案ゴム (部)	100	100	100
	ミディアム・サーマル・カーボン (部)	20	20	20
	酸化マグネシウム(高活性) (部)	—	—	—
	酸化マグネシウム(低活性) (部)	15	15	15
	水酸化カルシウム (部)	—	—	—
	ヒドロキノン (部)	—	—	—
	ビスフェノールAF (部)	—	—	—
	ビスフェノールA (部)	—	—	—
	4·4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル (部)	—	—	—
	4·4'-ジヒドロキシジフェニルメタン (部)	—	—	—
加硫試験	ヘキサメチレンジアミンカーバメート (部)	—	1.5	—
	N·N'-ジシンナミリデン-1·6-ヘキサメチレンジアミン (部)	3.0	—	3.0
	DBU塩 (部)	—	—	—
	最低粘度 (kg)	—	0.63	—
	加硫度 (kg)	—	3.45	—
加硫	誘導時間 (分)	—	1.5	—
	適正加硫時間 (分)	—	15.8	—
	加硫速度 (分)	—	14.3	—
	1次加硫温度 (°C)	160	150	160
加硫ゴム	2次加硫温度 (°C)	200	200	200
	100%引張応力 (kg/cm²)	40	44	31
	引張強さ (kg/cm²)	161	157	136
	伸び (%)	260	220	260
圧縮永久ひずみ	かたさ (Hs)	76	74	74
	200°C×24時間 (%)	43	36	47

注 1 各実施例および比較例で用いたフツ案ゴムはその製造例番号で示した。

2 DBU塩: 8-ベンジル-1·8-ジアザーバイシクロ(5·4·0)-7-ウンデセノニウムクロライド

25

第2表の結果より、加硫反応性、加硫ゴムの諸物性の中でもとくに伸びおよび圧縮永久ひずみの点において本発明における特定のフッ素ゴムは、過硫酸アンモニウムまたはジイソプロピルバーオキシジカーポネートをそれぞれ重合開始剤として用いてえたフッ素ゴムのはあい、あるいはそれら

26

のブレンド物のはあいに比しすぐれていることがわかる。また、本発明における特定のフッ素ゴムにヘキサメチレンジアミンカーバメート、N・N'ジシンナミリデン-1・6-ヘキサメチレンジアミンを加硫剤として用いたばあいは加硫ゴムの圧縮永久ひずみが劣ることが明らかである。